

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-200761

⑬ Int. Cl.³

C 07 C 381/12
C 08 F 4/20
C 08 G 59/68

識別記号

MEJ
NKL

庁内整理番号

7188-4H
8016-4J
8416-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ジアルキルスルホニウム化合物およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-289908

⑰ 出 願 平2(1990)10月25日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)10月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-285670

㉑ 発 明 者 浜 津 富 三 男 山口県熊毛郡田布施町大字麻郷911番地の4

㉒ 発 明 者 山 本 良 成 山口県熊毛郡田布施町麻郷団地75番地

㉓ 発 明 者 小 泉 達 也 山口県熊毛郡平生町大字平生村742番地-1

㉔ 出 願 人 三新化学工業株式会社 山口県柳井市大字柳井150番地

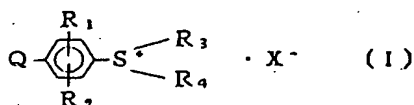
明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキルスルホニウム化合物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式(I)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物。



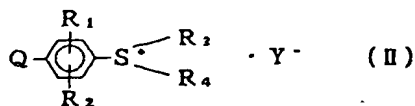
(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基、アセトキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、ジメチルアミノ基を、R₁、R₂は独立して水素、C₁~C₄のアルキル基のいずれかを、R₃、R₄は独立してC₁~C₄のアルキル基のいずれかを示す。Xは、SbF₆、PF₆、AsF₆、BF₄を示す。)

2) ジアルキルスルホニウム化合物が4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートである特許請求の範囲第1項記載のジアルキルスルホニウム化合物。

3) ジアルキルスルホニウム化合物が4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートである特許請求の範囲第1項記載のジアルキルスルホニウム化合物。

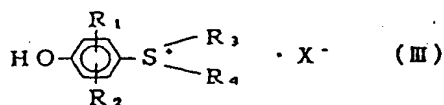
4) ジアルキルスルホニウム化合物が4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートである特許請求の範囲第1項記載のジアルキルスルホニウム化合物。

5) 一般式(II)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物と、MSbF₆、MPF₆、MASF₆ (Mはアルカリ金属またはNH₄)のいずれかから、特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物を製造する反応において、反応溶媒がメタノール、アセトン、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリルから選ばれる1種または2種以上の無水あるいは含水溶媒であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物の製造方法。



(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基, アセトキシ基, ベンジルオキシカルボニルオキシ基, ジメチルアミノ基を, R_1, R_2 は独立して水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを, R_3, R_4 は独立して $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを示す。Yは、塩素、メチル硫酸を示す。)

6) 一般式(III)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物と、 $R_5 \sim Z$ で表わされるハロゲン化合物を、第三級アミンの存在下、アセトニトリルおよび/または酢酸エステル中で反応させることを特徴とする、一般式(IV)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物の製造方法。



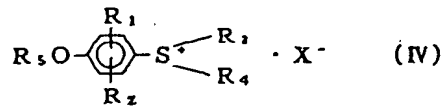
の効果を有する新規ジアルキルスルホニウム化合物およびその製造方法に関する。

〔従来技術〕

従来、カチオン重合性化合物の重合硬化開始剤として、特開昭54-53181号には p-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート類が、特開昭58-37003号にはジアルキルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート類が公知である。また、特開昭50-29511号には p-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム化合物について開示されており、米国特許第4034046号には p-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム ハロゲン化合物について開示されている。しかしながら、4-置換オキシまたは4-(ジメチルアミノ)フェニルジアルキルスルホニウムのポリフルオロ(亜)金属塩は公知ではない。

〔発明の構成〕

本発明は、一般式(I)



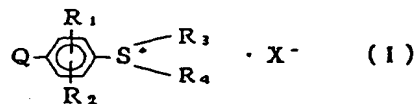
(ただし、 R_1, R_2 は独立して水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを, R_3, R_4 は独立して $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを, R_5 はメトキシカルボニル基, アセチル基, ベンジルオキシカルボニル基を示す。Xは、 SbF_6, PF_6, AsF_6, BF_4 を、Zはハロゲンを示す。)

7) 第三級アミンがトリエチルアミン、トリメチルアミン、N-メチルモルホリンのいずれか1種もしくは2種以上である特許請求の範囲第6項記載のジアルキルスルホニウム化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なジアルキルスルホニウム化合物、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、光および熱硬化組成物の硬化開始剤として有用であり、特にエポキシ樹脂やスチレンなどのカチオン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤として



(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基, アセトキシ基, ベンジルオキシカルボニルオキシ基, ジメチルアミノ基を, R_1, R_2 は独立して水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを, R_3, R_4 は独立して $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを示す。Xは、 SbF_6, PF_6, AsF_6, BF_4 を示す。)

で表わされる新規ジアルキルスルホニウム化合物、およびその合成法に関するものであり、本化合物は前記のとおり、4-置換オキシまたは4-(ジメチルアミノ)フェニルジアルキルスルホニウムの(亜)金属ポリフルオリドを要件としており、ここに新規性が存在する。

本化合物は、相当するジアルキルスルホニウムクロリド、あるいはジアルキルスルホニウムメチルサルフェートを出発原料として所定の酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、例えば $NaSbF_6, KSbF_6, NaPF_6, KPF_6, NaAsF_6, KAsF_6,$

NiI_4SbF_6 のいずれかと所定の無水または含水有機溶媒中で反応させて合成する。この 合の有機溶媒としては、メタノール、アセトン、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリルである。これ以外の例えばベンゼン、トルエン類では、無機塩を実質上溶解させないため、反応しない。また、DMF、DMSO類では、その溶解性のため、反応そのものは進行するものの、高沸点のために当該反応系からの除去が困難である。

また、第2の合成法としては、4-ヒドロキシフェニルジアルキルスルホニウム化合物のヒドロキシ基を、クロル炭酸メチルや塩化アセチル、よう化アセチルといった酸ハロゲン化物と、第三級アミンの存在下に反応させて、4-置換オキシフェニルジアルキルスルホニウム化合物を得る方法をも提案する。この方法の反応溶媒は、酢酸エチル類およびアセトニトリルである。その他の溶媒では好ましい結果が得られない。例えば、水やメタノールやエタノールといったプロトン性溶媒では酸ハロゲン化物と反応する。ベンゼンに

代表される芳香族溶媒では、生成物を溶解させないためその純度を低下させる。DMF、DMSOに代表される極性溶媒では反応はするものの、溶媒の沸点が高いために反応系からの除去中に当該生成物が分解するなど、除去が困難である。

また、反応温度は20℃以下が好ましく、生成物の分解を避ける意味から、5℃以下が特に好ましい。脱ハロゲン化水素剤として添加する第三級アミンは、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N-メチルモルホリン等が好ましく、これらは、1種もしくは2種以上の混合であってもさしつかえない。

(作用)

本発明の新規化合物は、光および/または熱硬化組成物の硬化開始剤として有用であり、特にエポキシ樹脂やスチレンなどのカチオン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤としての効果を有している。

即ち、本来不安定なスルホニウム化合物のアニオン部を SbF_6 、 PF_6 、 AsF_6 、 BF_4 に置き換えることで、

結晶性を上げ、これによって良好な安定性が得られる。

〔実施例〕

以下、実施例にて本発明を詳細にするが、本発明は下記のものに限定されるものではない。

実施例1

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムメチルサルフェート 9.25 g (0.030 モル) をメタノール200 mlに溶解させ、攪拌しながら、 KSbF_6 8.24 g (0.030 モル) の粉末を加え、更に1時間攪拌する。反応液を減圧濃縮し、残渣を酢酸エチルで抽出する。酢酸エチル層を水洗、乾燥後、濃縮する。残渣から白色結晶の4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10.91 g (収率84.0%)を得る。

融 点 153.0~156.0℃

IR (KBr) cm^{-1}

1765, 1200, 660

NMR (Acetone- d_6) ppm

$\delta = 2.33$ (3H, S, $\text{CH}_3\text{COO}-$)

$\delta = 3.49$ (6H, S, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)

$\delta = 7.43 \sim 8.24$ (4H, dd,

$-\text{C}_6\text{H}_4-$)

元素分析 $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{SSbF}_6$

理論値 C; 27.78%, H; 3.03%

測定値 C; 27.65%, H; 3.01%

実施例2

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムクロライド6.98 g (0.030 モル) を原料とし、実施例1と同様な方法で合成し、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート11.09 g (収率85.4%)を得る。

実施例3

4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニ

ウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウムクロライド2.18g (0.010モル)を原料とし、実施例1と同様な方法で合成し、4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2.55g (収率60.9%)を得る。

融 点 151.0~153.0℃

IR (KBr) cm^{-1}
1600, 1375, 1000,
655

NMR (Acetone- d_6) ppm

$\delta = 3.11$ (6H, S, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

$\delta = 3.33$ (6H, S, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)

$\delta = 6.87 \sim 7.91$ (4H, dd,

$-\text{C}_6\text{H}_4-$)

元素分析 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SSbF}_6$

理論値 C; 28.73%, H; 3.85%

測定値 C; 28.54%, H; 3.65%

実施例4

元素分析 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{SSbF}_6$

理論値 C; 36.64%, H; 3.24%

測定値 C; 36.68%, H; 3.25%

実施例5

4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 5.86g (0.015モル)をアセトニトリル50mlに溶解させ、10℃以下でトリエチルアミン1.62g (0.016モル)を加え、5℃以下でクロルギ酸メチル1.51g (0.016モル)を滴下する。3時間攪拌後、副生するトリエチルアミンの塩酸塩をろ過して除き、アセトニトリル層を減圧濃縮する。残渣を再結晶し、白色結晶の目的物6.26g (収率93.0%)を得る。

融 点 140.0~143.0℃

IR (KBr) cm^{-1}
1760, 1275, 1235,

4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムメチルサルフェート4.00g (0.010モル)をメタノール250mlに溶解させ、攪拌しながら、 KSBF_6 2.75g (0.010モル)の粉末を加える。以下、実施例1と同様にして白色結晶の4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート4.22g (収率80.3%)を得る。

融 点 164.0~166.5℃

IR (KBr) cm^{-1}
1770, 1220, 660

NMR (Acetone- d_6) ppm

$\delta = 3.53$ (6H, S, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)

$\delta = 5.36$ (2H, S, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$)

$\delta = 7.45 \sim 8.30$ (9H, m,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)

660

NMR (Acetone- d_6) ppm

$\delta = 3.54$ (6H, S, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)

$\delta = 3.93$ (3H, S, $\text{CH}_3\text{OCOO}-$)

$\delta = 7.55 \sim 8.28$ (4H, dd,

$-\text{C}_6\text{H}_4-$)

元素分析 $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{SSbF}_6$


理論値 C; 26.75%, H; 2.92%

測定値 C; 26.95%, H; 2.88%

実施例6~9

実施例3と同様に、所定のヒドロキシフェニルスルホニウム化合物の水酸基に所定の酸クロライドを作用させる方法により、各種のスルホニウム化合物を合成した。収率、ならびに物性値を次表に示した。表中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$, Q, Xについては、発明の詳細な説明の欄に記載された化学式に使用した記号と同一である。

(以下余白)

| 実施例 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | Q | X | 収率 (%) | 融 点 (°C) | I R cm ⁻¹ | N M R (ppm) | 元 素 分 析 (%) ()は理論値 | |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|------------------|-----------|---------------------|-------------------------|--|------------------------|----------------|
| | | | | | | | | | | | C | H |
| 6 | 3-Cl | H | CH ₃ | CH ₃ | 7-tert-ブチル | SbF ₆ | 84.9 | 142.5 ~ 145.0 | 1785 1230 660 | 2.41 (3H, S, CH ₃ COO-), 3.59 (6H, S, -S- CH ₃) 7.62~8.42 (3H, m, -C ₆ H ₄ Cl-) | 25.13 (25.69) | 2.44 (2.59) |
| 7 | 3-Cl | H | CH ₃ | CH ₃ | 7-tert-ブチル カルボニル オキシ | SbF ₆ | 70.8 | 163.0 ~ 164.5 | 1760 1190 655 | 3.59 (6H, S, -S- CH ₃) 3.97 (3H, S, CH ₃ OCO-) 7.73~8.43 (3H, m, -C ₆ H ₄ Cl-) | 25.12 (24.84) | 2.24 (2.50) |
| 8 | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 7-tert-ブチル | PF ₆ | 81.4 | 132.0 ~ 133.5 | 1760 1200 860 | 2.31 (3H, S, CH ₃ COO-), 3.46 (6H, S, -S- CH ₃) 7.41~8.26 (4H, dd, -C ₆ H ₄ -) | 35.01 (35.10) | 3.72 (3.83) |
| 9 | 3-tert-Bu | 5-tert-Bu | CH ₃ | CH ₃ | 7-tert-ブチル | SbF ₆ | 56.8 | 137.0 ~ 138.0 | 1735 1210 660 | 1.39 (18H, S, -C(CH ₃) ₃ × 2), 3.45 (6H, S, -S- CH ₃) 2.32 (3H, S, CH ₃ COO-) 7.42 (2H, S, ) | 39.51 (39.65) | 5.17 (5.36) |

(発明の効果)

本発明の新規ジアルキルスルホニウム化合物は、高純度を必要とするエポキシ硬化開始剤、更に工業用中間原料として有利である。また本製造法によれば、簡単な操作で収率よく、しかも効果的にまた経済的に新規ジアルキルスルホニウム化合物を製造することが可能である。よって所期の目的を達成する。

特許出願人

三新化学工業株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成9年(1997)6月17日

【公開番号】特開平3-200761
 【公開日】平成3年(1991)9月2日
 【年通号数】公開特許公報3-2008
 【出願番号】特願平2-289908
 【国際特許分類第6版】

C07C 381/12
 C08F 4/20 MEJ
 C08G 59/68 NKL

【F I】

C07C 381/12 7106-4H
 C08F 4/20 MEJ 8930-4J
 C08G 59/68 NKL 8416-4J.

手続補正書

平成8年10月23日

特許庁長官殿

1 事件の表示
 平成2年特許願 第288908号

2 発明の名称
 ジアルキルスルホニウム化合物

3 補正をする者
 事件との関係 特許出願人
 住所 山口県柳井市大字柳井150番地
 名称 三鋼化学工業株式会社
 代表取締役社長 阿部 啓太郎

4 補正の項目
 明細書

5 補正の内容

- (1) 発明の名称を「ジアルキルスルホニウム化合物」と補正する
 (2) 明細書を図版のように補正する

以上

方式 ①

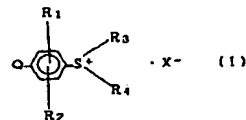
明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキルスルホニウム化合物

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 (I) で表わされるジアルキルスルホニウム化合物。



(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基、アセトキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、ジメチルアミノ基を、R1、R2は独立して水素、C1~C4のアルキル基のいずれかを、R3、R4は独立してC1~C4のアルキル基のいずれかを示す。Xは、bFb、PF6、AsF6、BF4を示す。)

2) ジアルキルスルホニウム化合物が4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートである請求項1に記載のジアルキルスルホニウム化合物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なジアルキルスルホニウム化合物に関する。さらに詳しくは、先および熱硬化組成物の硬化開始剤として有用であり、特にエポキシ樹脂やスチレンなどのカチオン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤としての効果を有する新規ジアルキルスルホニウム化合物に関する。

〔従来技術〕

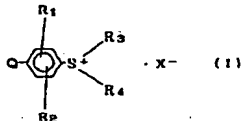
従来、カチオン重合性化合物の重合硬化開始剤として、特開昭54-63181号にはp-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート類が、特開昭58-37003号にはジアルキルベンジルスルホニウムヘ

※

キサフルオロアンチモネート類が公知である。また、特開昭50-29511号には p-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム化合物について開示されており、米国特許第4034048号には p-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム ハロゲン化物について開示されている。しかしながら、4-置換オキシフェニルジアルキルスルホニウムのポリフルオロ (至) 金属塩は公知ではない。

【発明の概要】

本発明は、一般式 (1) で表わされる新規ジアルキルスルホニウム化合物に関するものであり、本化合物は前記のとおり、4-置換オキシフェニルジアルキルスルホニウムの (至) 金属ポリフルオリドを要件としており、ここに新規性が存在する。



(ただしR1はメトキシカルボニルオキシ基、アセトキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、ジメチルアミノ基を、R2は独立して水素、C1-C4のアルキル基のいずれかを、R3, R4は独立してC1-C4のアルキル基のいずれかを示す。Xは、SbF6, PF6, AlF6, BF4を示す。)

本化合物は、相当するジアルキルスルホニウムクロリド、あるいはジアルキルスルホニウム メチルサルフェートを出発原料として所定の酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、例えばNaSbF6, KSbF6, NaPF6, IPF6, NaAlF6, KAlF6, H4SbF6のいずれかと所定の無水または含水有機溶媒中で反応させて合成する。この場合の有機溶媒としては、メタノール、アセトン、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリルである。これ以外の例えばベンゼン、トルエン類では、溶解性を向上溶解させないため、反応しない。また、DMF、DMSO類では、その腐蝕性のため、反応そのものは進行するものの、高沸点のために当該反応系からの

除去が困難である。

また、第2の合成法としては、4-ヒドロキシフェニルジアルキルスルホニウム化合物のヒドロキシ基を、クロル炭酸メチルや塩化アセチル、よう化アセチルといった酸ハロゲン化物と、第三級アミンの存在下に反応させて、4-置換オキシフェニル ジアルキルスルホニウム化合物を得る方法をも提案する。この方法の反応溶媒は、酢酸エチル類およびアセトニトリルである。その他の溶媒では好ましい結果が得られない。例えば、水やメタノールやエタノールといったプロトン性溶媒では酸ハロゲン化物と反応する。ベンゼンに代表される芳香族溶媒では、生成物を溶解させないためその純度を低下させる。DMF、DMSOに代表される極性溶媒では反応はするものの、前記の沸点が高いために反応系からの除去中に当該生成物が分解するなど、除去が困難である。また、反応温度は20℃以下が好ましく、生成物の分解を避ける意味から、5℃以下が特に好ましい。酸ハロゲン化水素類として添加する第三級アミンは、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N-メチルモルホリン等が好ましく、これらは、1種もしくは2種以上の混合であってもさしつかえない。

【作用】

本発明の新規化合物は、先および/または熱硬化組成物の硬化開始剤として有効であり、特にエポキシ樹脂やスチレンなどのカチオン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤としての効果を有している。即ち、本来不安定なスルホニウム化合物のアニオン性をSbF6, PF6, AlF6, BF4に置き換えることで、結晶性を上げ、これによって良好な安定性が得られる。

【実施例】

以下、実施例にて本発明を詳細にするが、本発明は下記のように限定されるものではない。

実施例1

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成
4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム メチルサルフェート 9.25g (0.030モル) をメタノール200mlに溶解させ、攪拌しながら、KSbF6

※

B. 2.4g (0.030モル) の粉末を加え、更に1時間攪拌する。反応液を真空縮し、残渣を酢酸エチルで抽出する。酢酸エチル層を水洗、乾燥後、濃縮する。残渣から白色結晶の4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート10.91g (収率84.0%) を得る。

融点 153.0~156.0℃

IR (KBr) cm^{-1}
1765, 1200, 660

NMR (Acetone- d_6) ppm
 δ = 2.33 (3H, s, CH_3COO -)
 δ = 3.49 (6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)
 δ = 7.43~8.24 (4H, dd, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)

元素分析 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2\text{SbF}_6$
理論値 C: 27.78%, H: 3.03%
測定値 C: 27.65%, H: 3.01%

実施例2

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム クロライド6.98g (0.030モル) を原料とし、実施例1と同様な方法で合成し、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート11.09g (収率85.4%) を得る。

実施例3

4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウムクロライド2.18g (0.010モル) を原料とし、実施例1と同様な方法で合成し、4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート2.55g (収率80.9%) を得る。

融点 151.0~153.0℃

IR (KBr) cm^{-1} 1600, 1375, 1000, 655

NMR (Acetone- d_6) ppm
 δ = 3.11 (6H, s, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 δ = 3.33 (6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)
 δ = 0.87~7.91 (4H, dd, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)

元素分析 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{SbF}_6$
理論値 C: 28.73%, H: 3.85%
測定値 C: 28.54%, H: 3.85%

実施例4

4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム メチルサルフェート 4.00g (0.010モル) をメタノール250mlに溶解させ、攪拌しながら、KSbF6 2.75g (0.010モル) の粉末を加える。以下、実施例1と同様にして白色結晶の4-ベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート4.32g (収率80.3%) を得る。

融点 184.0~186.5℃

IR (KBr) cm^{-1} 1770, 1220, 660
NMR (Acetone- d_6) ppm
 δ = 3.53 (6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)
 δ = 5.36 (2H, s, ベンジル- CH_2 -)
 δ = 7.45~8.30 (8H, m, C_6H_5 -, $-\text{C}_6\text{H}_4$ -)

元素分析 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S}_2\text{SbF}_6$
理論値 C: 36.64%, H: 3.24%
測定値 C: 36.08%, H: 3.25%

実施例5

4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

*

4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート 5.88g (0.015モル) をアセトニトリル50mlに溶解させ、-10℃以下でトリエチルアミン1.62g (0.016モル) を加え、5℃以下でクロルギ酸メチル1.51g (0.016モル) を滴下する。3時間攪拌後、生成するトリエチルアミンの塩酸塩をろ過して除き、アセトニトリル層を加圧濃縮する。残液を再結晶し、白色結晶の目的物8.26g (収率93.0%) を得る。

融点 140.0~143.0℃

IR (KBr) cm^{-1} 1760, 1275, 1235, 880

NMR (Acetone- d_6) ppm

δ = 3.54 (6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$)

δ = 3.93 (3H, s, $\text{CH}_3\text{OCCO}-$)

δ = 7.55~8.28 (4H, dd, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)

元素分析 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2\text{P}_6$

理論値 C: 26.75%, H: 2.92%

測定値 C: 26.95%, H: 2.88%

実施例8~9

実施例5と同様に、所定のヒドロキシフェニルスルホニウム化合物の水溶液に所定の塩クロライドと作用させる方法により、各種のスルホニウム化合物を合成した。収率、ならびに物性値を次表に示した。表中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$, Q, Xについては、発明の詳細な説明の欄に記載された化学式に使用した記号と同一である。

(発明の効果)

本発明の新規ジアルキルスルホニウム化合物は、高純度を必要とするエポキシ硬化開始剤、更に工業用中間原料として有利である。よって所期の目的を達成する。

*

| 実施例 | R_1 | R_2 | R_3 | R_4 | Q | X | 収率 (%) | 融点 (°C) | IR cm^{-1} | NMR (ppm) | 元素分析 (%) ()は理論値 | |
|-----|--------------|--------------|---------------|---------------|----------------------|----------------|--------|---------------------|---------------------|--|---------------------|----------------|
| | | | | | | | | | | | C | H |
| 6 | 3-Cl | H | CH_3 | CH_3 | アセトキシ | SbF_6 | 84.9 | 142.5 ~ 145.0 | 1785 1230 660 | 2.41(3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$) 3.59(6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$) 7.62~8.42(3H, m, $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}-$) | 25.13 (25.69) | 2.44 (2.59) |
| 7 | 3-Cl | H | CH_3 | CH_3 | メトキシ カルボニル オキシ | SbF_6 | 70.8 | 163.0 ~ 164.5 | 1760 1190 655 | 3.59(6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$) 3.97(3H, s, $\text{CH}_3\text{OCCO}-$) 7.73~8.43(3H, m, $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}-$) | 25.12 (24.84) | 2.24 (2.50) |
| 8 | H | H | CH_3 | CH_3 | アセトキシ | PF_6 | 81.4 | 132.0 ~ 133.5 | 1760 1200 860 | 2.31(3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$) 3.46(6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$) 7.41~8.26(4H, dd, $-\text{C}_6\text{H}_4-$) | 35.01 (35.10) | 3.72 (3.83) |
| 9 | 3-t-Bu | 5-t-Bu | CH_3 | CH_3 | アセトキシ | SbF_6 | 56.8 | 137.0 ~ 138.0 | 1735 1210 660 | 1.39(18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \times 2$) 3.45(6H, s, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$) 2.32(3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$) 7.42(2H, s, $-\text{C}_6\text{H}_4-$) | 39.51 (39.65) | 5.17 (5.36) |